

PCT
WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C08F 8/32, C02F 1/56</p>	A2	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/18026 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1991 (28.11.91)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE91/00403</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. Mai 1991 (14.05.91)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: AP C08F/340 809-7 18. Mai 1990 (18.05.90) DD P 40 16 543.4-44 18. Mai 1990 (18.05.90) DE</p> <p>(71) Anmelder (nur für US): DIETRICH, Ina (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; DIETRICH, Michael (Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Bodestr. 2 d, D-1530 Teltow (DE). DIETRICH, Axel (Erbe des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Sedanstr. 41, D-7900 Ulm (DE).</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR POLYMERENCHIMIE "ERICH CORRENS" [DE/DE]; Kantstr. 55, D-1530 Teltow-Seehof (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Aanmelder (nur für US): GOHLKE, Ulrich [DE/DE]; Dobrowskistr. 30, D-1597 Potsdam (DE). OTTO, Andreas [DE/DE]; Wiesenstr. 7, D-1530 Teltow (DE). JOBMANN, Monika [DE/DE]; E.-E.-Kisch-Str. 91, D-1090 Berlin (DE). BISCHOFF, Carmen [DE/DE]; Ernst-Thälmann-Str. 117 d, D-1530 Teltow (DE). WOTZKA, Joerg [DE/DE]; Waltersdorferstr. 13, D-1183 Berlin (DE). STARKE, Wolfgang [DE/DE]; Kieholzstr. 166 b, D-1195 Berlin (DE). RÖTHER, Gudrun [DE/DE]; Hubertusstamm 75, D-1597 Postdam (DE). DAUTZENBERG, Herbert [DE/DE]; Isarstr. 88, D-1530 Teltow (DE).</p>		
<p>(54) Title: NOVEL ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAM ACID COPOLYMERS, PROCESS FOR MAKING THEM AND THEIR USE</p> <p>(54) Bezeichnung: NEUE ACRYLAMIDOXIM-ACRYLHYDROXAMSÄURE-COPOLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to novel acrylamidoxim-acrylhydroxam acid copolymers, a process for making them and their use as primary flocculation agents for water treatment. Using technically simple reaction methods, copolymers are obtained which are insoluble in water over a wide pH range and contain a high proportion of the amidoxim and hydroxam acid groups typical of the copolymer with a molar mass > 15,000. The copolymers of the invention are made by heating polyacryl nitrile with a hydroxyl amine solution set at a pH of 5.5 to 8 in the molar ratio 1:1 to 2.5:1 in the aqueous phase in the presence of 1.0 to 11.25 mol salt per mol PAN with mixing up to the reaction of at least 95 % of the nitrile groups, and then washed, isolated and dried in the known way, and taking the powder produced to the soluble state, if necessary by treatment with acid or alkali.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Primärlockungsmittel für die Wasserreinigung. Bei technisch einfacher Reaktionsführung werden Copolymere gewonnen, die in einem weiten pH-Bereich wasserunlöslich sind und einen hohen Anteil an den für das Copolymer charakteristischen Amidoxim- und Hydroxamsäure-Gruppen der Molmasse > 15 000 enthalten. Die erfindungsgemäßen Copolymere werden hergestellt, indem Polyacrylnitril mit einer Hydroxylaminlösung, die auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 eingestellt wurde, im Molverhältnis 1:1 bis 2,5:1 in wässriger Phase in Gegenwart von 1,0 bis 11,25 Mol Salz pro Mol PAN unter Durchmischung bis zum mindestens 95 %igen Nitritgruppenumsatz erwärmt, anschließend in bekannter Weise gewaschen, isoliert und getrocknet und das entstandene Pulver ggf. durch Säure- oder Laugenbehandlung in den löslichen Zustand überführt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagascar		

10 Neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere, Verfahren zu
ihrer Herstellung und ihre Verwendung

15 Die Erfindung betrifft neue Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-
Copolymere, die durch Umsetzung von Polyacrylnitril mit Hydro-
xylamin gewonnen werden und sich aufgrund ihrer Wasserun-
löslichkeit in einem weiten pH-Bereich vorteilhaft für die
Wasserreinigung einsetzen lassen.

20 In der Literatur wird die Synthese der Homopolymere des Acryl-
amidoxims und der Acrylhydroxamsäure durch polymeranaloge
Umsetzung beschrieben.

25 So erhält man nach F. Schouteden, Makromolekulare Chemie 27,
246 (1958), reines Polyacrylamidoxim durch Reaktion von nied-
ermolekularem Polyacrylnitril (PAN) (Molmasse < 15 000) mit
Hydroxylamin in Dimethylformamidlösung. Die Amidoximgruppen
können in nachgeschalteten sauren Hydrolysereaktionen zu Poly-
merstrukturen mit 25 Mol-% Hydroxamsäure-, 46,5 Mol-% Amid-
und 28,5 Mol-% Carboxylgruppen oder zu einem Polymer mit 25
30 Mol-% Amidoxim-, 21,5 Mol-% Amid- und 53,5 Mol-% Carboxylgrup-
pen umgewandelt werden (BE-PS 541 496, US-PS 3 063 950, US-PS
3 063 951). Die so hergestellten Acrylamidoxim-Polymeren sind
aufgrund ihrer relativ niedrigen Molmasse in verdünnten Säuren
und Laugen löslich, jedoch bleiben ihnen wesentliche, an hohe
35 Molmassen gebundene Einsatzgebiete verschlossen. Auch hochmo-
lekulares PAN ($\eta = 2,5 \text{ ml/g}$; DMF; 25 °C) lässt sich mit aus
seinem Hydrochlorid freigesetztem Hydroxylamin in Dimethyl-
formamidlösung zu Polyacrylamidoxim umsetzen (F. Schouteden,
Makromolekulare Chemie 24, 25 (1957)), jedoch sind diese Poly-
mère nach der Trocknung in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln
40 unlöslich, quellen in verdünnten wäßrigen Lösungen von Alka-
lien oder Säuren und lassen sich nur in Schwefelsäure lösen.

45 Reine Polyacrylhydroxamsäure wird durch Umsetzung von Car-
bonylverbindungen (Carbonamide, Carbonsäuren, Carbonsäurehaic-
genide, Carbonsäureester) mit Hydroxylamin in organischen
Lösungsmitteln, vorzugsweise Alkoholen, erhalten (US-P5

4 587 306, FR-PS 2 476 113, EP-PS 0 104 970). Da diese Umsetzung i.A. stark alkalische Bedingungen erfordert, ist jedoch eine Hydrolyse sowohl des Ausgangsstoffes als auch des Reaktionsproduktes nicht auszuschließen.

5

Die Hydrolyse von Acrylamidoxim-Polymeren in kalter Salzsäure (15-37 %) zu Hydroxamsäurestrukturen wurde in US-PS 3 345 344 beschrieben. Bei dieser Verfahrensweise entstehen aufgrund der hohen Acidität des Reaktionsmediums Acrylsäureeinheiten durch Weiterhydrolyse der gebildeten Hydroxamsäuregruppen. Die Umsetzung von Polyacrylnitril mit Hydroxylamin führt zur Bildung von Acrylamidoximstrukturen. Sie wird z.B. an Fasern vorgenommen, um solche Eigenschaften wie die Anfärbarkeit sowie die chemische und thermische Beständigkeit zu verbessern (DD-PS 13 439, US-PS 2 959 574). Diese Reaktion darf jedoch nur bis zu geringen Umsätzen durchgeführt werden, da die textilen Eigenschaften der PAN-Fasern erhalten bleiben müssen.

20

Nach DE-OS 2 658 907 werden Fasern aus Acrylnitrilpolymerisaten durch Reaktion mit Hydroxylamin und folgender Behandlung mit starken bis mittelstarken Säuren schwer brennbar. Bei dieser Verfahrensweise entstehen sowohl in organischen als auch in anorganischen Medien unlösliche Polymere.

25

In DE-OS 2 724 259 wird die Flammfestmodifizierung von nitrilgruppenhaltigen Polymeren durch oberflächliche Behandlung mit Hydroxylamin und anschließende Komplexierung der Faser mit Metallen beschrieben. Hierbei entstehen ebenfalls unlösliche Produkte.

30

Nach US-PS 3 088 798 und 3 088 799 werden pulverförmige Acrylnitril-Polymeren mit der methanolischen Lösung von Hydroxylamin umgesetzt. Die Produkte sind zur Komplexbindung von Uran-, Gold- und Kupferionen geeignet. Sie enthalten Amidoximgruppen.

35

Für die Anwendung als Ionenaustauscherharze sind ebenfalls Umsetzungen von vernetzten nitrilgruppenhaltigen Polymeren mit Hydroxylamin in wässriger und organischer Phase bekannt, die zu Produkten mit Amidoxim als komplexierender Gruppe führen (DE-PS 1 069 130, DE-OS 3 630 935, JP-OS 56/053, JP-OS 58/059 204, EP-PS 76 404). Aufgrund ihres für diesen Einsatzzweck nötigen Vernetzungsgrades, sind die Polymeren in wässrigen Lösungen quellbar und unlöslich in bekannten Lösungsmitteln.

40

Bei allen bisher bekannten Umsetzungen von nitrilgruppenhaltigen Polymeren mit Hydroxylaminsalzen, die in Molverhältnissen bis zu 2:1 Hydroxylamin:PAN erfolgten, wurde das Hydroxylamin in Form seiner Salze (Hydroxylammoniumchlorid, Hydroxylammoniumsulfat, Hydroxylammoniumacetat) im Reaktionsmedium (Wasser, Alkohol, Dimethylformamid) gelöst und durch Einstellen eines pH-Wertes >6 freigesetzt.

Dies bedeutet, daß die Ionenstärke im Reaktionssystem auf <2 Mol Salz/Mol PAN begrenzt wurde. Auf diese Art wurden in organischen Lösungsmitteln durch Hydroxylaminolyse von Nitriilen oder Carbonylverbindungen bisher entweder Acrylamidoxim- oder Acrylhydroxamsäurehomopolymerisate erhalten.

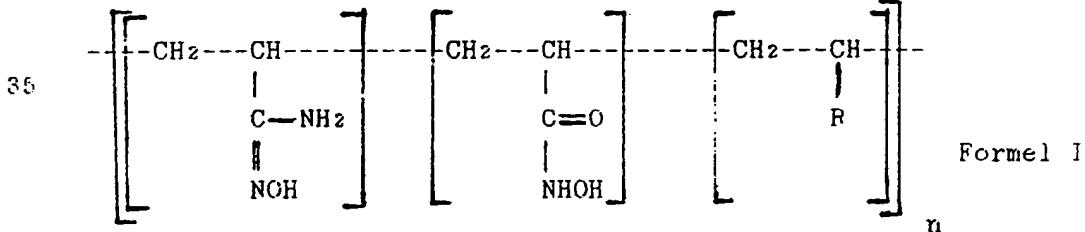
Ziel der Erfindung sind neue hochmolekulare Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere und ein ökonomisch vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung dieser Copolymere, die in wäßrigen Lösungen in einem weiten pH-Bereich unlöslich sind und Polyelektrolyteigenschaften aufweisen.

Die Aufgabe besteht darin, durch Polymermodifizierung von Polyacrylnitril oder Acrylnitril-Copolymeren mit Sulfonat- und/oder Estergruppen in technisch üblichen Konzentrationen mit Hydroxylamin in wäßriger Phase in einer Einstufenreaktion unter technisch einfacher Reaktionsführung zu neuen, in wäßrigen Lösungen in einem weiten pH-Bereich unlöslichen hochmolekularen Copolymeren zu gelangen und eine Verwendung dieser Copolymere aufzuzeigen.

Die erfindungsgemäßen Copolymere weisen entsprechend der Struktur nach Formel I Acrylamidoxim- und Acrylhydroxamsäuregruppen in Anteilen von je 10 bis 90 Mol%, sowie gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen R auf, die auf die chemische Struktur des Ausgangspolymers zurückzuführen sind, wobei

R₁ = C≡N <5Mol% und/oder
R₂ = Ester- oder Sulfonatstrukturen 0,1 - 10 Mol% darstellen. Diese können z.B. Carbonsäuremethylester und/oder Methylen sulfonatstrukturen sein.

Der Polymerisationsgrad beträgt n = 50 bis 3x10³.



Das erfindungsgemäße Copolymer der allgemeinen Formel I liegt als farbloses rieselfähiges Pulver vor. Das Polymer ist im pH-Bereich 4 bis 11 unlöslich und besitzt eine feinporige Oberfläche. Es kann durch Säure- oder Laugenbehandlung in den gelösten Zustand überführt werden.
Das entstandene Copolymer ist weiterhin dadurch charakterisiert, daß es sich durch Säure- oder Laugeneinfluß unter Bildung von Carboxylgruppen chemisch verändert.

Das Polymer ist anhand der Elementaranalyse sowie durch seine Molmasse, die $2,25 \times 10^4$ bis $1,6 \times 10^6$ beträgt, und die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure oder Natronlauge nachweisbar charakterisiert.

- 5 Die chemische Struktur lässt sich anhand der Elementaranalyse, durch IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie nachweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durchgeführt, indem das gewünschte Copolymer in einer Einstufenreaktion durch Modifizierung von Polyacrylnitril (PAN) oder Acrylnitrilcopolymeren der Molmasse >15 000 bis 1×10^6 Dalton mit Hydroxylamin (HYA) im Molverhältnis 1:1 bis 1:2,5 in einer wäßrigen Salzlösung von pH = 5,5 bis 8 mit 1,0 bis 11,25 Mol Salz/Mol PAN hergestellt wird. Dabei gelingt es, das hochmolekulare PAN in der wäßrigen Phase nahezu vollständig umzusetzen und damit einen hohen Anteil an den für das Copolymer charakteristischen Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäuregruppen zu erhalten. Für die Verfahrensweise wird eine Hydroxylaminsulfatlösung ggf. durch Zusatz von Salz auf die angegebene Elektrolytkonzentration eingestellt und das PAN anschließend bei einem pH-Wert der Salzlösung zwischen 5,5 und 8 pulverförmig als Homo- oder als Copolymer zugegeben, wobei das Mischungsverhältnis 1:1 bis 2,5:1 Mol Hydroxylamin pro Mol Nitrit beträgt. Die Durchmischung kann bei der Umsetzung durch Konvektion oder mechanisches Rühren bei 323 bis 383 K im Verlauf von 10 bis 600 min erfolgen. Das Reaktionsprodukt ist zu isolieren (z.B. filtrieren, zentrifugieren, abpressen) und mit der doppelten bis 10fachen Menge Wasser zu waschen. Es ist dann ohne weitere Behandlung oder nach Trocknung verwendbar. Die Einstellung der Salzlösung auf den für die erfindungsgemäße Arbeitsweise notwendigen pH-Wert erfolgt in üblicher Weise mit einem basischen Stoff, z.B. Alkali- oder Ammoniumhydroxyd. Der Einsatz des Hydroxylamins kann als technische Lösung, reines Salz oder Lösung mit Neutralsalzzusatz erfolgen.

35 Das erfindungsgemäß hergestellte Copolymer eignet sich im pH-Bereich 4 bis 11 hervorragend als Flockungs- und Abtrennungsmittel für suspendierte organische und/oder anorganische Feststoffe mit Feststoffgehalten bis zu 10 g/l und organische oder anorganische lösliche Substanzen.

Dazu wird eine klare 0,1 bis 3%ige saure oder basische Lösung des erfindungsgemäßen Copolymers in Wirkstoffmengen $\geq 0,5$ mg/l dem zu reinigenden Wasser zugegeben und bei Temperaturen zwischen 273 und 373 K vorzugsweise >273 bis <333 K geflockt. Die Wirkstoffmenge hängt von der Konzentration und Ladung der abzutrennenden Stoffe im Wasser ab. wobei es vorteilhaft ist von kleineren Mengen der Flockungsmittellösung auszugehen.

- die je nach abzutrennender Substanz ggfs. erhöht werden können. Innerhalb weniger Minuten kann eine intensive Klärung des Wassers beobachtet werden. Die Abtrennung der Klarphase von dem Schlamm kann in handelsüblichen Einrichtungen erfolgen,
- 5 wie sie aus der Abwasserreinigung bekannt sind.
- Zur Herstellung der Flockungsmittel-Lösung wird das farblose Pulver in verdünnten Mineral- oder organischen Säuren mit pH-Werten von 1,1 bis 3 oder in Basen aufgelöst. Geeignet sind 0,03 bis 1,0 N Salzsäure, 0,03 bis 0,1 N Salpetersäure, 0,2 10 bis 2 N Phosphorsäure, 0,2 bis 1 N Ameisensäure, 0,5 bis 2 N Essigsäure, 0,25 bis 2 N Oxalsäure, 0,5 bis 1,0 N Zitronensäure, 0,1 bis 1,0 N Kali- oder Natronlauge.
- Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Flockungsmittellösung lassen sich organische und/oder anorganische suspendierte 15 Feststoffe <100 µm, z. B. Kolloide, Farbstoffpigmente oder Kohlepartikel, und/oder organische oder anorganische wasserlösliche Substanzen einfach und schnell ohne Nachfällerscheinungen bei hoher Sedimentationsgeschwindigkeit abtrennen.
- Dabei ist die Lösung mindestens 20 Tage bei 293 K lagerstabil.
- 20 Abtrennen lassen sich auch organische wasserlösliche Substanzen mit Molmassen > 200 g/Mol und mit polaren funktionellen Gruppen, z. B. Farbstoffe, und Zwischenprodukte der organischen Synthese. Da die Polymere vollständig sedimentieren, wird die Umwelt nicht durch eventuell überdosierte Flockungsmittel, wie bei Flockulanten möglich, belastet.
- 25 Durch Zusatz polyvalenter Anionen bzw. Kationen ist eine Erweiterung des pH-Bereiches auf pH = 2 bis 12 möglich. Dabei kann man sowohl die Sulfationen oder Erdalkalitionen enthaltende Lösung gezielt der Lösung des erfindungsgemäßen Copolymers zugeben und beide Lösungen intensiv vermischen, als auch die 30 in löslicher oder in fester Form vorliegenden Erdalkalisalze und das eingesetzte Copolymer getrennt der zu flockenden wässrigen Suspension zusetzen.
- 35 Folgende Beispiele belegen die erfindungsgemäße Lösung:
- Beispiel 1
- 10,6 g PAN-Pulver der Molmasse 200 000 werden in 45 ml H₂O dispergiert und in einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und Einfüllstutzen auf eine Temperatur von 348 K erwärmt. 40 150 ml einer 1 molaren Hydroxylammoniumsulfatlösung werden mit 49,5 g Ammoniumsulfat versetzt. Durch Zugabe von 50 ml 6 M Natronlauge wird der Reaktions-pH-Wert von 6,7 eingestellt. Man erhält auf diese Weise eine GesamtSalzkonzentration von 7,8 Mol Ionen (Na⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻) pro Mol Nitril im Reaktionssystem. Unter Rühren gibt man die auf 348 K erwärmte

Hydroxylammoniumsulfatlösung o.g. Zusammensetzung zu der PAN-Dispersion und trennt nach Ablauf einer Reaktionszeit von $t = 300$ min das dispergierte Reaktionsprodukt ab.

Nach Waschen mit insgesamt 500 ml H₂O und anschließender 5 Filtration erhält man ein farbloses, rieselfähiges Produkt mit einem Feststoffgehalt von ca. 50 %. Das polymere Reaktionsprodukt mit der Molmasse 330 000 (Polymerisationsgrad n = 1,8x10³) ist durch folgendes Molverhältnis der funktionellen Gruppen charakterisiert:

10 Acrylamidoxim: 45 Mol-%

Acrylhydroxamsäure: 55 Mol-%

Das Polymer ist löslich in verdünnten Säuren und Laugen und eignet sich zum Einsatz als Primärflockungsmittel.

15 Beispiel 2

Tabelle 1 zeigt weitere Polymere in ihrer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die nach dem in Beispiel 1 angegebenen Reaktionsverlauf, aber unter den angegebenen veränderten Reaktionsbedingungen hergestellt wurden. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte durch Zugabe von Natron- oder Kalilauge bzw. von Ammoniak. Die Ionenkonzentration wurde durch Zugabe von festem Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Kaliumsulfat oder der entsprechenden Chloride bzw. Acetate eingestellt. Es entstehen 20 in allen Fällen pulverförmige Polymere mit guten Löslichkeitseigenschaften in verdünnten Säuren und Laugen.

Tabelle 1: Ansatzparameter für die Umsetzung von PAN mit 2 N Hydroxylaminsalzlösungen

30	Molverh. PAN:NH ₂ OH	Temp. (K)	pH-Wert	Mol Ionen/ Mol Nitril	Polymerstruktur	
					Acrylamid- oxim	Acrylhydro- xamsäure
35	1:1	348	6,7	1	25	75
	1:1,5	348	6,6	3	30	70
	1:2,5	348	7,0	3,75	55	45
	1:1	323	5,5	10,0	10	90
	1:1,6	348	6,7	8,0	40	60
	1:2,5	383	7,0	3,75	90	10
40	1:2	333	5,5	5,0	45	55
	1:1,5	348	6,5	5,0	60	40
	1:1	348	8,0	1,0	55	45
	1:1,5	353	6,7	3,0	60	40
	1:2	348	7,0	6,5	75	25
	45	1:1,5	348	7,5	10,0	35
	1:1,6	353	6,5	11,25	25	75

35	Molverh. PAN:NH ₂ OH	Temp. (K)	pH-Wert	Mol Ionen/ Mol Nitril	Polymerstruktur	
					Acrylamid- oxim	Acrylhydro- xamsäure
1:1	348	6,7	1	25	75	
1:1,5	348	6,6	3	30	70	
1:2,5	348	7,0	3,75	55	45	
1:1	323	5,5	10,0	10	90	
1:1,6	348	6,7	8,0	40	60	
1:2,5	383	7,0	3,75	90	10	
1:2	333	5,5	5,0	45	55	
1:1,5	348	6,5	5,0	60	40	
1:1	348	8,0	1,0	55	45	
1:1,5	353	6,7	3,0	60	40	
1:2	348	7,0	6,5	75	25	
1:1,5	348	7,5	10,0	35	65	
1:1,6	353	6,5	11,25	25	75	

Die Reaktionszeit ist bei diesen Umsetzungen jeweils so zu wählen, daß mindestens 95 % der Nitrilgruppen mit Hydroxylamin umgesetzt werden.

5 Beispiel 3

10 g eines Acrylnitril-Allylsulfonat-Acrysäuremethylester-Copolymeren (93:1:6 Mol-%) der Molmasse 1×10^6 werden in 50 ml H₂O dispergiert. 200 ml einer 1 M Hydroxylammoniumsulfatlösung werden mit 50 ml 6 M Natronlauge auf pH 7,2 eingestellt und in einem Doppelmantelreaktionsgefäß mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler auf 80 °C erwärmt. Unter Rühren gibt man die Polymersuspension zu und trennt nach Ablauf der Reaktionszeit von 240 min das Produkt ab. Nach dem Waschen mit 500 ml Wasser und anschließender Filtration erhält man ein farbloses Polymergranulat mit einem Wassergehalt von ca. 60 % und einer auf den folgenden Struktureinheiten basierenden chemischen Zusammensetzung:

Acrylhydroxamsäure: 75 %
20 Acrylamidoxim: 18 %
Allylsulfonat: 1 %
Acrylsäuremethylester: 6 %

Beispiel 4

25 10,6 g hochmolekulares PAN-Pulver ($M > 150\,000$) wird in 45 ml H₂O dispergiert und in einem 3-Hals-Rundkolben mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler auf eine Temperatur von 353 K erwärmt. 20,85 g Hydroxylaminhydrochlorid werden zusammen mit 30 42,6 g Natriumsulfat und 39,6 g Ammoniumsulfat in 200 ml Wasser gelöst. Durch Zugabe von 26 ml 33%iger Natronlauge wird diese Lösung auf einen pH-Wert von 6,7 eingestellt.

Unter Rühren mit 0,1 kWh l⁻¹ wird die Hydroxylaminlösung in das Reaktionsgefäß gegeben und nach Ablauf der Umsetzung nach 35 t = 450 min das Produkt abgetrennt und gewaschen. Nach Filtern unter Vakuum erhält man ein weißes, feinkörniges Polymer mit einem Wassergehalt von 45 % und einer auf folgenden Struktureinheiten basierenden chemischen Zusammensetzung:

Acrylhydroxamsäure: 75 %
40 Acrylamidoxim: 25 %

Beispiel 5

In einem Doppelmantelreaktionsgefäß werden 9,83 g NH₂OH.HCl, 45 gelöst in 70 ml 1 N NaOH (pH = 7), auf eine Temperatur von 373 K erwärmt. Unter Rühren gibt man eine Dispersion von 3 g PAN-Pulver des Polymerisationsgrades n = 150 in 100 ml H₂O der

Temperatur 373 K zu und trennt das gebildete Reaktionsprodukt nach Ablauf der Reaktionszeit von 600 min ab.
 Man erhält ein farbloses, pulverförmiges Produkt, dessen salzsäure Lösung mit Eisen-III-ionen einen intensiv rotbraunen
 5 Farbkomplex bildet.

Beispiel 6

Eine Kaolinsuspension mit einem Feststoffgehalt von 10 g/l und
 10 einer Wassertemperatur von 293 K wird mit einer 3%igen Flockungsmittellösung in 0,5 N HCl versetzt, so daß die dosierte Flockungsmittelmenge 20 mg/l beträgt. Das verwendete Flockungsmittel enthält folgende molare Anteile der Comonomerglieder:
 15 40 % Acrylamidoxim
 60 % Acrylhydroxamsäure

Die Sedimentation der Suspension wird anhand der erreichten Lichtdurchlässigkeit spektroskopisch verfolgt, und zwar in der mit Flockungsmittel behandelten (Reihe a) und der unbehandelten Suspension (Reihe b). Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Sedimentationszeit (min)	Reinigungseffekt (%)	
		Reihe a	Reihe b
25	1	3	0
	2	30	0
	3	60	0,5
	4	75	1,5
30	5	80	3
	10	92,5	9
	12	95	10

Während die unbehandelte Suspension praktisch nicht allein sedimentiert und die Lichtdurchlässigkeit nur um 10 % zunimmt, wird in der mit der Flockungsmittellösung behandelten Suspension eine schnelle und weitgehende Sedimentation erreicht, die in einer Transparenzzunahme von 95 % zu erkennen ist.

Beispiel 7

Zu einer Kohletrübe mit einem Gehalt an suspendierten Feststoffen von 2 g/l werden unter guter Durchmischung 10 mg/l Flockungsmittel in Form der 0,1 %igen Lösung in n/10 Salzsäure dosiert. Das Flockungsmittel enthält folgende Molanteile der Comonomerglieder:

75 % Acrylamidoxim
25 % Acrylhydroxamsäure

Der Kläreffekt wird abhängig von der Sedimentationszeit beurteilt.

	Sedimentationszeit (min)	Transparenz (%)	
		geflockt	unbehandelt
10	1	12	1
	2	73	2
	3	86	3,5
	4	87	5
15	10	91	17

Nach Zusatz des Flockungsmittels erfolgt eine rasche Ausbildung voluminöser Flocken, die schnell sedimentieren und deren Größe, aus Sedimentationsmessungen berechnet, im Mittel 30 μm betragen.

Beispiel 8

In einer Reihe von Versuchen zur Flockung von Schlämmkreidesuspensionen mit 1 g/l Feststoff werden Flockungsmittel getestet, die sich in der Zusammensetzung der flockungsbeeinflussenden Gruppen unterscheiden. Die Einsatzmenge des Flockungsmittels beträgt jeweils 20 mg/l, d.h. 2 ml einer 1%igen Lösung des Polymers in n/10 Salzsäure auf 1 l Schlämmkreidesuspension. Der Reinigungseffekt wird anhand der Zunahme der Transparenz in der Suspension nach 10 min Sedimentationszeit ermittelt.

35	Versuch	Mol-% der eigenschaftsbest.		Reinigungseffekt (%)	
		Copolymeranteile			
		Acrylamidoxim	Acrylhydroxams.		
40	1	90	10	80	
	2	75	25	70	
	3	50	50	90	
	4	25	75	80	
	5	10	90	85	

Beispiel 9

Eine in Beispiel 8 beschriebene Schlämmkreidesuspension wird mit einem Flockungsmittel geflockt, dessen Zusammensetzung und Dosierung der des Versuches 3 in Beispiel 8 entspricht, wobei dieses Flockungsmittel in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst und dann zur Flockung verwendet wird, um den Einfluß des Lösungsmittels auf das Flockungsergebnis charakterisieren zu können.

10

	Lösungsmittel	Reinigungseffekt (%)
15	0,03 N HCl	82
	0,03 N HNO ₃	76
	0,1 N HNO ₃	78
	0,2 N H ₃ PO ₄	80
	2,0 N H ₃ PO ₄	75
	0,2 N Ameisensäure	80
	1,0 N "	80
20	0,5 N Essigäure	79
	2,0 N "	80
	0,2 N Oxalsäure	81
	0,5 N Zitronensäure	79
	1,0 N "	78
25	0,1 N Natronlauge	63
	0,1 N Kalilauge	54

Die Bestimmung des Reinigungseffektes erfolgt jeweils anhand der Lichtdurchlässigkeit der Suspension nach 10 min Sedimentationszeit.

Beispiel 10

Eine Suspension entsprechend Beispiel 8 wird mit einem Flockungsmittel (entsprechend Versuch 3, Beispiel 8) geflockt. Das Flockungsmittel wird dazu in unterschiedlicher Dosierung der 1 %igen Lösung in n/10 Salzsäure verwendet.

40	Dosierung des Flockungsmittels (ppm)	Reinigungseffekt
	0,5	20
	10	76
	100	92
45	1000	95
	10000	98

Die Bestimmung des Reinigungseffektes erfolgt jeweils anhand der Lichtdurchlässigkeit der Suspension nach 10 min Sedimentationszeit.

5 Beispiel 11

Analog zu Beispiel 6 werden Kaolinsuspensionen bei unterschiedlichen Temperaturen geflockt. Folgende Ergebnisse wurden nach 10 min Sedimentationszeit erhalten:

	Temperatur (K)	Reinigungseffekt (%)		a = geflockt b = unbehandelt
		Reihe a	Reihe b	
	273	75,8	0	
15	293	92,5	9	
	333	95,0	15	
	373	95,0	25	

20 Beispiel 12

Neutralen Standardlösungen von Farbstoffen (100 mg/l) setzt man eine 1 %ige Lösung des Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymers in 0,1 N Salzsäure unter Durchmischung zu, lässt sedimentieren und bestimmt den Gehalt an Farbstoff in der überstehenden Flüssigkeit nach Filtration über ein Papierfilter quantitativ durch Kolorimetrie. Der Reinigungseffekt wird anhand von Eichkurven aus der verbliebenen Substanzkonzentration errechnet. Das verwendete Copolymer enthält folgende molare Anteile der Comonomergruppen:

60 % Acrylamidoxim
40 % Acrylhydroxamsäure

35 Folgende Reinigungseffekte (RE) wurden in den Farbstofflösungen nach 20 min Sedimentationszeit erzielt:

	Farbstoff	Einsatzmenge des	
		Acrylamidoxim- Copolymers (mg/l)	RE (%)
	Crypurrot	100	53,6
40	(Wasserschad- stoff, Kat.I)	200	52,5
		400	46,1
		600	52,5
45		1000	60,1

Columbia-	100	95,0
echtschwarz	200	97,6
	400	98,9
	600	98,9
5	1000	99,7
	10000	100

Beispiel 13

10

Zu einer Lösung von 0,1 g/l Methylenblau wird die 0,1 %ige Lösung des in Beispiel 12 genannten Copolymers in n/10 Natronlauge gegeben und durchmischt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und die Konzentration der Methylenblaualösung durch Kolorimetrie unter Verwendung einer Eichkurve bestimmt.

Folgender Reinigungseffekt wurde danach in der Farbstofflösung erzielt:

20 Einsatzmenge des

Copolymers

(mg/l)

RE

(%)

25	50	< 20
	200	55
	500	80
	1000	95,5
	10000	98

30

Beispiel 14

Lösungen von Columbiaechtscharlach in Wasser (100 mg/l) werden mit Acrylamidoxim-Acrylhdroxamsäure-Copolymeren verschiedener Comonomerzusammensetzung versetzt, wobei die Polymere jeweils als 3 %ige Lösung in 0,5 N Salzsäure bei 293 K verwendet und je 600 ppm dosiert werden. Nach grundlicher Durchmischung wird nach 30 min Sedimentation abfiltriert und die Konzentration an Columbiaechtscharlach kolorimetrisch unter Verwendung einer vorher aufgestellten Eichkurve bestimmt. Es ergeben sich folgende Abtrenneffekte des Farbstoffes:

Versuch Mol-% der Copolymerkomponente Farbstoffabtrennung
(%)

Acrylamidoxim Acrylhydroxamsäure

5	1	90	10	75
	2	75	25	60
	3	50	50	70
	4	40	60	80
	5	30	70	60
10	6	20	80	70
	7	10	90	80

Beispiel 15

15 Bei Versuchen zur Flockung von Schlämmkreidesuspensionen mit 1 g/l Feststoff werden Flockungsmittel getestet, die außer Acrylamidoxim- und Acrylhydroxamsäuregruppen noch Ester- oder Sulfonatstrukturen aufweisen. Die Einsatzmenge des Flockungsmittels beträgt jeweils 20 mg/l. Die Flockung wird anhand der Zunahme der Transparenz in der Suspension verfolgt. Der Reinigungseffekt wurde nach 10 min Sedimentationszeit bestimmt.

25	Versuch Comonomeranteile				Reinigungs- effekt (%)	a = Acrylhydroxams. b = Acrylamidoxim c = Allylsulfonat d = Methacrylsäure- ester		
	(Mol-%)							
	a	b	c	d				
	1	60	40		83			
	2	62	30	1	78			
	3	65	25	10	75			

30

Beispiel 16

35 Eine Dispersion des Farbstoffes "Brillantblau" der Anthra-chinonreihe (100 mg/l) wird mit unterschiedlichen Mengen der 1%igen Lösung eines Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymer (60:40) in 0,1 N HCl behandelt. Nach 10 min Sedimentationszeit wurden kolorimetrisch folgende Reinigungseffekte ermittelt:

40	Einsatzmenge des Copolymers (mg/l)	RE (%)
	10	15
	100	65
45	400	85
	800	95
	1500	99

Beispiel 17

Schwermetallsalzlösungen unterschiedlicher Metallionenkonzentrationen wurden bei verschiedenen pH-Werten mit unterschiedlichen Flockungsmittelmengen behandelt. Dazu wurde eine 1%ige Lösung eines Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymers (75:25 Mol-%) in 0,1 N Salzsäure zu 100 ml der Metallsalzlösung dosiert und nach Abtrennen der gebildeten Flocken im Filtrat der Gehalt an Schwermetall polarographisch oder komplexometrisch bestimmt.

	Metall	Konz. der Metallsalz- lösung	pH-Wert der Metall- salzlösung	Einsatzmenge des Flockungsmittels	Abgetrennte Metallmenge (mg/l)	(%)
15	Cu ²⁺	10 ⁻⁴ Mol/l	8,0		100	100
		10 ⁻³ Mol/l	8,0		100	100
	Ni ²⁺	10 ⁻⁴ Mol/l	8,0		100	60
20	Zn ²⁺	10 ⁻³ Mol/l	7,0		100	75
	Cd ²⁺	10 ⁻³ Mol/l	8,0		100	97
25	Pb ²⁺	10 ⁻³ Mol/l	7,0		100	88

Beispiel 18

Flockung von Kaolinsuspensionen ab pH = 2

30 Eine Kaolinsuspension mit 2 g Kaolin/l in Wasser mit einer Gesamthärte von 6°dH ist nach mehrstündigem Aufschwärmen bei 20 °C über 1 Stunde stabil. Diese Suspension, die auf den gewünschten pH-Wert eingestellt war, wurde durch Zusatz von 1%iger Flockungsmittellösung nach Beispiel 6. der Sulfationen in den angegebenen Konzentrationen zugesetzt wurden, geflockt.

	Flockungsmittel- lösung	gelöst in Kalium- sulfatzusatz mol/g FM	pH-Wert nach Zu- gabe	Suspension (%)
45	20 mg/l	N/10 NaOH	-	40
	20 mg/l	N/10 NaOH	0,04	70
	100 mg/l	N/10 NaOH	0,1	75
	100 mg/l	N/10 NaOH	0,01	65
	20 mg/l	N/10 NaOH	-	50
	20 mg/l	N/10 NaOH	0,05	70

Die Messungen wurden in 100 ml Lange-Kolorimeter-Küvetten vorgenommen, in denen zur Durchmischung des Flockungsmittels mit einem Magnetanker gerührt werden konnte. Die Transparenz in der Kuvette wurde nach 2 min Sedimentationsphase der geflockten Suspension bestimmt.

Beispiel 19

10 Flockung von Kaolinsuspensionen bis pH = 12

Eine Kaolinsuspension mit 2 g Kaolin/l in weichem Wasser (Gesamthärte 6°dH) wird nach mehrstündigem Aufschwärmen bei 20 °C verwendet. Diese Suspension, die auf den gewünschten pH-Wert eingestellt wurde, ist über eine Stunde stabil. Sie simuliert ein Abwasser und wird durch Zusatz von 1-proz. Flockungsmittellösungen nach Beispiel 6, denen Erdalkalialze in der angegebenen Konzentration zugesetzt werden, geflockt.

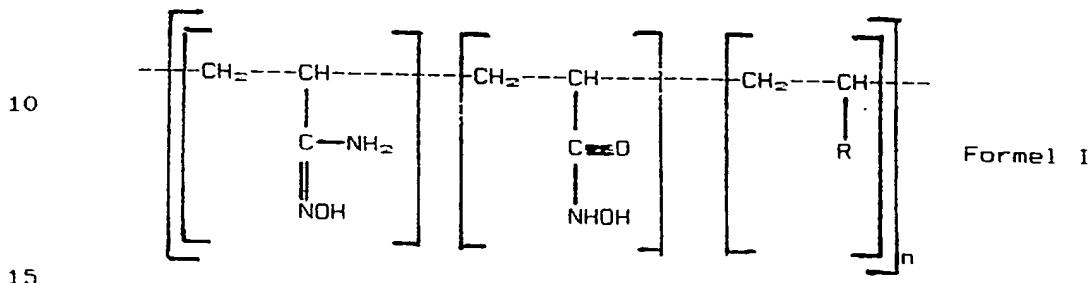
20	Flockungs- mittellösung	gelöst in Me ²⁺ -Salz	pH-Wert mol/g FM	Suspension nach Zu- gabe	Suspension Transparenz (%)
----	----------------------------	-------------------------------------	---------------------	--------------------------------	----------------------------------

25	100 mg/l	N/10 NaOH	-	11,5	keine Flockg.
	100 mg/l	N/10 HCl	-	11,5	39,5
	100 mg/l	N/10 HCl	0,025 Ca ²⁺	11,5	79,5
	20 mg/l	N/10 HCl	0,025 Ca ²⁺	11,5	75,0
	100 mg/l	N/10 HCl	0,1 Ca ²⁺	12,0	80,0
	100 mg/l	N/10 HCl	0,001 Ca ²⁺	12,0	70,0
30	100 mg/l	N/10 HCl	0,1 Sr ²⁺	10,5	85,0
	100 mg/l	N/10 HCl	0,1 Ca ²⁺	10,2	90,0
	500 mg/l	N/10 HCl	0,1 Ca ²⁺	12,0	85,0
	1000 mg/l	N/10 HCl	0,1 Ca ²⁺	12,0	95,0

35 Die Messungen wurden in einer 100 ml Lange-Kolorimeter-Kuvette vorgenommen, in der zur Durchmischung des Flockungsmittels mit einem Magnetanker gerührt werden konnte. Die Transparenz in der Kuvette wurde nach 2 min Sedimentationsphase der geflockten Suspension bestimmt.

Patentansprüche

1. Neue hochpolymere Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere auf Basis von Polyacrylnitril oder Polyacrylnitril-Copolymeren der Molmasse >15000, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren entsprechend der Struktur nach Formel I



15

20

25

30

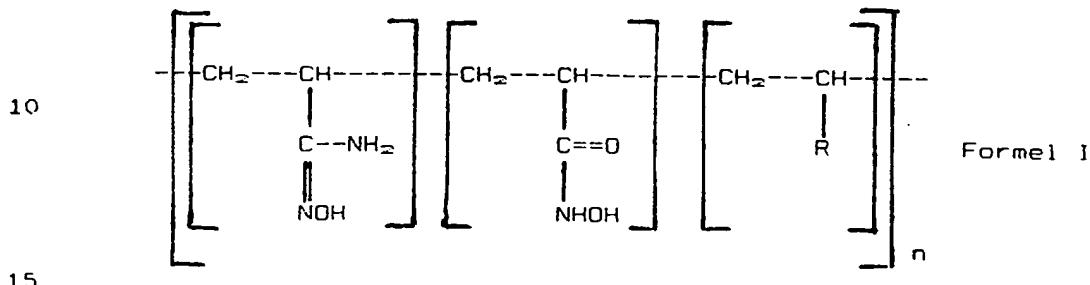
35

40

Acrylamidoxim- und Acrylhydroxamsäuregruppen in Anteilen von je 10 bis 90 Mol% bei einem Polymerisationsgrad von $n = 50$ bis 3×10^3 sowie gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen R enthalten, die
 $R_1 = CN < 5$ Mol-% und/oder
 $R_2 = Ester-$ und/oder Sulfonatstrukturen zwischen 0,1 und 10 Mol-% sind,
wobei die Copolymeren im pH-Bereich 4 bis 11 wasserunlöslich vorliegen.

2. Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Esterstrukturen Carbonsäremethylester sind.
3. Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sulfonatstrukturen Methylensulfonatstrukturen sind.
4. Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren als farbloses rieselfähiges Produkt vorliegen.
5. Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymeren in verdünnten Säuren oder Laugen löslich sind und in diesen Medien Carboxygruppen ausbilden.

6. Verfahren zur Herstellung von neuen hochmolekularen Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymeren mit Acrylamidoximgruppen von 10 bis 90 Mol-%, Acrylhydroxamsäuregruppen von 10 bis 90 Mol-% und einem Polymerisationsgrad $n = 50$ bis 3×10^3 der allgemeinen Formel I,



wobei gegebenenfalls weitere funktionelle Gruppen R auftreten, die

$R_1 = C\equiv N < 5\text{ Mol}\%$ und/oder

$R_2 = \text{Ester- und/oder Sulfonatstrukturen } 0,1 \text{ bis } 10 \text{ Mol\% sind,}$

durch Modifizierung von Polyacrylnitril oder PAN-Copolymeren mit Hydroxylamin, dadurch gekennzeichnet, daß eine auf einen pH-Wert von 5,5 bis 8 eingestellte Hydroxylaminlösung und PAN der Molmasse > 15000 bis 10^6 Dalton als Homo- oder als Copolymer im Molverhältnis 1:1 bis 2,5:1 in einer Einstufenreaktion in wäßriger Phase in Gegenwart von 1,0 bis 11,25 Mol Salz pro Mol PAN unter Durchmischung bis zu mindestens 95 %igem Nitrilgruppenumsatz bei 323 bis 383 K umgesetzt werden und das entstehende Produkt anschließend in bekannter Weise gewaschen, isoliert und getrocknet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere in verdünnter Salz-, Salpeter-, Phosphor-, Essig-, Oxal- oder Zitronensaure aufgelöst werden.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehenden Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere in verdünnter Natron- oder Kalilauge aufgelöst werden.

9. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5, zum Abtrennen von suspen-
dierten Feststoffen < 100 µm und/oder gelösten Substanzen
in Wirkstoffmengen der Flockungsmittellösung von 0,5 bis
5 10 000 mg/l Wasser bei pH-Werten von 4 bis 11.
10. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Fest-
stoffgehalt im Wasser bis zu 10 g/l beträgt.
11. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Flockungs- und Adsorp-
tionsmittel im pH-Bereich ≥ 2 , dadurch gekennzeichnet,
daß dem zu behandelnden Wasser eine klare 0,1 bis 3%ige
15 saure oder basische Lösung der Acrylamidoxim-Acrylhy-
droxamsäure-Copolymere und eine Sulfationen enthaltende
Lösung oder eine alkalische Flockungsmittellösung, die das
Sulfat in Form eines löslichen Salzes in Konzentrationen
von 0,001 bis 0,1 Mol Sulfat/g Flockungsmittel enthält,
20 zugesetzt werden.
12. Verwendung der Acrylamidoxim-Acrylhydroxamsäure-Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 5 als Flockungs- und Adsorp-
tionsmittel im pH-Bereich ≤ 12 , dadurch gekennzeichnet,
daß dem zu behandelnden Wasser eine klare 0,1 bis 3%ige
25 saure oder basische Lösung der Acrylamidoxim-Acrylhydro-
xamsäure-Copolymere und eine Erdalkalionen enthaltende
Lösung oder eine saure Flockungsmittellösung, die die
Erdalkalionen in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Mol
Metallion/g Flockungsmittel enthält, zugesetzt werden.
30

1/1

Formel I

